

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 5 2 7 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 5 2 7 7]

REC'D 16 DEC 2004

WIPO PCT

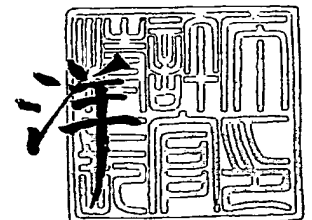
出 願 人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-204
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/058
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 森 英和
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 山川 雅裕
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 金子 真弓
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 戸倉 敬太
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

100%伸び時の引張応力が2MPa以下であり、かつ切断時伸びが450%以上であるポリマーフィルムを与えるポリマーからなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項 2】

前記ポリマーが、一般式(1): $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位を合計で60重量%以上含むものである請求項1に記載のバインダー。

【請求項 3】

前記ポリマーが、架橋性官能基を有するものである請求項1または2に記載のバインダー。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の電極用バインダーが水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

【請求項 5】

請求項4に記載のバインダー組成物と、電極活物質とを含有してなる電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物。

【請求項 6】

請求項1～3のいずれかに記載のバインダーと、電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着されてなる電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 7】

請求項5に記載の電極用スラリー組成物を、集電体に塗布し、乾燥することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 8】

さらに150～250℃で加熱処理することを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

【請求項 9】

請求項6に記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ電極用バインダー

【技術分野】

【0001】

本発明は電気二重層キャパシタ電極用バインダー、該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物および電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、ならびに該スラリー組成物を用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

分極性電極と電解質との界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、電気自動車用電源等の大容量を必要とする用途へもその適用が注目されており、大容量化のために高い電極密度が求められている。

【0003】

キャパシタ用の電極は、通常、バインダーを水または有機溶媒に溶解または分散させ、これに電極活物質および必要に応じ加えられる導電性付与材などを混合して電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物とし、これをアルミニウム箔などの集電体に塗布、乾燥して製造される。バインダーとしては、一般的にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマーが使われているが、フッ素系ポリマーを用いて製造した電極は結着性が十分ではなく、また、電極密度が低いものであった。

【0004】

少量の使用でも結着力に優れたバインダーとして特定のガラス転移温度と粒子径を有する重合体を用いたバインダーが提案されている（特許文献1参照）。しかしこのバインダーを用いても結着性は十分ではなく、また電極密度も低かった。

【0005】

【特許文献1】特開平11-162794号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ここで、電極層を形成する際は、電極層を均一化し、かつ電極密度を高めるためにプレスを行うのが通常である。しかしながら、本発明者らの検討によると、上記従来技術のバインダーを用いた場合は、プレスによって電極の密度を高めるためにプレス圧を上げると、集電体のアルミニウム箔が損傷したり、電極の内部抵抗が増大する傾向が見られ、所望の密度に高められた電極層を得ることが困難であった。

【0007】

そこで本発明は、電極密度が高く、かつ結着力が高い電極を与える電気二重層キャパシタ電極用バインダー、該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物および電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物を提供することを課題とする。また本発明は、該スラリー組成物を用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、引張応力が小さく、かつ切断時伸びが大きいポリマーフィルムを与えるポリマーをバインダーとして用いると、結着力が高く、かつ電極密度が高い電極が得られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、下記（1）～（6）が提供される

（1）100%伸び時の引張応力が2MPa以下であり、かつ切断時伸びが450%以上

であるポリマーフィルムを与えるポリマーからなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

前記ポリマーは、一般式 (1) : $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位を合計で 60 重量%以上含むものであることが好ましい。

また、前記ポリマーは、架橋性官能基を有するものであることが好ましい。

【0010】

(2) (1) に記載のバインダーが水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

(3) (2) に記載のバインダー組成物と、電極活物質とを含有してなる電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物が提供される。

(4) (1) に記載のバインダーと、電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着されてなる電気二重層キャパシタ用電極。

【0011】

(5) (3) に記載の電極用スラリー組成物を、集電体に塗布し、乾燥することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

本製造方法においては、さらに 150~250℃で加熱処理することが好ましい。

(6) (4) に記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

【発明の効果】

【0012】

本発明のバインダーを用いて電極を製造すると、電極密度が大きく、かつ結着力が強い電極が得られる。そして該電極を用いると、静電容量が大きくかつ内部抵抗が小さい電気二重層キャパシタが得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

1) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー (以下、単に「バインダー」とも言う。) は、100%伸び時の引張応力が 2 MPa 以下であり、かつ切断時伸びが 450%以上であるポリマーフィルムを与えるポリマーからなる。ここで、ポリマーフィルムは、ポリマーの水分散体から ISO R498 に記載の方法に基づき作成されるものである。また、引張応力および切断時伸びは、該ポリマーフィルムから作成されたダンベル状 4 号形試験片を用いて JIS K6251 により測定される値である。

【0014】

100%伸び時の引張応力は、好ましくは 1.5 MPa 以下、より好ましくは 0.1~1 MPa である。また、切断時伸びは、好ましくは 500%以上、より好ましくは 600~2,000% である。100%伸び時の引張応力と切断時伸びがこの範囲であると、結着力が高く、かつ軽度のプレスにより容易に電極密度を高めることができる。

【0015】

このようなポリマーとしては、具体的には、エラストマーを用いることができる。エラストマーのガラス転移温度は、-10℃以下、好ましくは -20℃以下である。ガラス転移温度がこの範囲であると、特に結着力に優れる。

エラストマーとしては、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン単位を主成分とするジエン系エラストマー；アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル由来の単量体単位を主成分とするアクリレート系エラストマー；などが好ましく、得られる電極の内部抵抗を小さくできるので、アクリレート系エラストマーがより好ましい。

【0016】

前記ジエン系エラストマーとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン系共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン系共重合体およびその水素化物などが挙げられる。

【0017】

アクリレート系エラストマーとしては、一般式(1)： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。）で表される化合物由来の単量体単位を合計で60重量%以上、さらには80重量%以上含むポリマーが好ましい。アクリレート系エラストマーは、一般式(1)で表される化合物と、これと共重合可能な単量体とを共重合して得られる。

【0018】

一般式(1)で表される化合物の具体例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルが特に好ましい。

【0019】

一般式(1)で表される化合物と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシルなどのクロトン酸エステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリルアミド系化合物；等が挙げられる。

【0020】

本発明のバインダーであるポリマーの製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により前記の各単量体を重合して得ることができる。中でも、乳化重合法で製造することが、バインダーの粒子径の制御が容易であるので好ましい。

【0021】

本発明で用いるポリマーが上記範囲の引張応力および切断時伸びを有するためには、架橋構造が少ないことが好ましい。架橋構造が少ない重合体を用いると、軽度のプレスにより容易に電極密度を高めることができる。

【0022】

架橋構造の含有割合は、ポリマー製造時の重合温度、時間、多官能単量体および連鎖移動剤の使用量などにより調節できる。例えば、ジエン系エラストマーを製造するときの重合温度は5~90℃が好ましく、重合時間は2~100時間が好ましい。また、連鎖移動剤の使用量は単量体100重量部に対して0.01~5重量部が好ましい。連鎖移動剤としては、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；などを用いることができる。これらの連鎖移動剤は重合開始前、または重合途中に添加することができる。

【0023】

また、アクリレート系エラストマーを製造するときの、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの多官能単量体の使用量は、全単量体中1重量%以下が好ましい。

【0024】

また、本発明で用いるポリマーは、分子内に架橋性官能基を有していることが好ましい。架橋性官能基とは、電極層形成後に加熱や活性放射線照射などにより架橋構造を形成し得る官能基であり、加熱により架橋構造を形成し得る熱架橋性官能基がより好ましい。

【0025】

熱架橋性官能基としては、例えば、N-メチロールアミド基が挙げられる。また、カルボキシル基、酸無水物基またはヒドロキシル基とエポキシ基との組合せ、カルボキシル基とエチレンジイミン基の組合せなど、二種以上の官能基の組合せにより架橋構造を形成し得るものであってもよい。また、活性放射線照射により架橋構造を形成し得る架橋性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基などが挙げられる。

【0026】

分子内に架橋性官能基を有するポリマーは、ポリマーの製造において、架橋性官能基を有する単量体を共重合させて得られる。熱架橋性官能基を有する単量体としては、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどが挙げられる。

また、上記二種以上の官能基の組合せにより架橋構造を形成し得る官能基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、などのエチレン性不飽和ジカルボン酸；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和カルボン酸エステル；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基を有するエチレン性不飽和カルボン酸エステル；アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を有するエチレン性不飽和エーテル類；などが挙げられる。架橋性官能基を有する単量体の総量は、好ましくは全単量体中0.1～10重量%である。

【0027】

2) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物（以下、単に「バインダー組成物」とも言う。）は、上記のバインダーが水に分散されてなるものである。バインダーを水に分散させる方法は特に限定されない。例えば、スプレードライ法や微粉碎により微粒子状としたバインダーを常法に従い水と混合分散させればよい。また、乳化重合法によりバインダーを水分散体として得た場合は、必要に応じて濃縮、希釈などにより濃度を調整し、バインダーを単離せずにそのまま本発明のバインダー組成物として用いることができる。水に分散されたバインダーの水中での濃度（固形分量）は、通常20～70重量%である。

【0028】

3) 電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物

本発明の電気二重層キャパシタスラリー組成物（以下、単に「スラリー組成物」とも言う。）は、本発明のバインダー、および電極活物質が水に分散されてなり、必要に応じて増粘剤および導電性付与材などが含まれる。

【0029】

本発明で用いる電極活物質は、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500\sim5,000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1,000\sim3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素質物質であり、活性炭、ポリアセン、カーボンウイスカ、グラファイト等の粉末あるいは繊維を使用することができる。電極活物質は好ましくは活性炭であり、活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等を使用することができる。また、特

開平 11-317333 号公報や特開 2002-25867 号公報などに記載される、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の相間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用いることができる。電極活物質の粒子径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

【0030】

本発明のスラリー組成物におけるバインダーの量は、電極活物質 100 重量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 20$ 重量部、より好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量部である。バインダー量が少なすぎると電極から電極活物質や導電性付与材が脱落しやすくなり、逆に多すぎると電極活物質がバインダーに覆い隠されて電極の内部抵抗が増大するおそれがある。

【0031】

本発明のスラリー組成物は、増粘剤を含有することが好ましい。増粘剤を添加することにより、スラリー組成物の塗工性や流動性が向上する。増粘剤の種類は特に限定されないが、水溶性のポリマーが好ましい。水溶性ポリマーの具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウムなどのポリ（メタ）アクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールとの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールとの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられる。この中で、好ましく用いられるものはセルロース系ポリマーおよびその塩であり、さらに好ましいのは、セルロース系ポリマーのアンモニウム塩である。これらの水溶性ポリマーの好ましい使用量は、電極活物質に対して $0.5 \sim 5$ 重量部である。

【0032】

本発明のスラリー組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他のバインダーを含有していてもよい。具体的には、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物の単重合体； α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物およびそれと共重合可能な単量体との共重合体樹脂；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリペンタフルオロプロピレンのようなフッ素系ポリマー；などが挙げられる。

【0033】

本発明のスラリー組成物は、導電性付与材を含有することが好ましい。導電性付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック等の導電性カーボンを使用することができ、これらは上記電極活物質と混合して使用する。導電性付与材を併用することにより、前記活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質 100 重量部に対して通常 $0.1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $2 \sim 10$ 重量部である。

【0034】

また、活性放射線により構造を形成し得る架橋性官能基を有するポリマーをバインダーとして用いる場合は、必要に応じて光架橋剤を添加してもよい。光架橋剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、トリメチルシリルベンゾフェノン、ベンゾイン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテルアントラキノン等が挙げられる。

【0035】

本発明のスラリー組成物は、本発明のバインダー組成物および電極活物質と、必要に応じて添加されるその他の上記各成分とを、混合機を用いて混合して製造できる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。また、電極活物質と導電性付与材とを擂潰機、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキ

サーなどの混合機を用いて先ず混合し、次いでバインダー組成物を添加して均一に混合する方法も好ましい。この方法を採用することにより、容易に均一なスラリー組成物を得ることができる。

【0036】

4) 電気二重層キャパシタ用電極

本発明の電気二重層キャパシタ用電極（以下、単に「電極」とも言う。）は、前記本発明のバインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してなるものである。集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウムおよび白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ 0.001～0.5mm 程度のシート状のものを用いる。

【0037】

本発明の電極は、集電体に、上記本発明のスラリーを塗布し、乾燥することにより製造することができる。スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。スラリーの粘度は、塗工機の種類や塗工ラインの形状によっても異なるが、通常 100～100,000 mPa・s、好ましくは、1,000～50,000 mPa・s、より好ましくは 5,000～20,000 mPa・s である。塗布するスラリー量も特に制限されないが、乾燥した後に形成される、電極活物質、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0.005～5mm、好ましくは 0.01～2mm になる量が一般的である。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、通常 50～250℃ である。

【0038】

乾燥後の電極は、プレス処理することが好ましい。本発明の電極は、プレス処理により容易に電極密度を高めることができる。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。プレス温度は特に限定されず、通常は室温でよい。

【0039】

プレス後の電極を、150～250℃ で加熱処理することが好ましい。プレス後に加熱処理することにより、電極中の水分を完全に除去することができる。また、分子内に熱架橋性官能基を有するポリマーをバインダーとして用いる場合は、加熱処理によりポリマーが架橋構造を形成し、電極の強度を向上させることができるので好ましい。加熱処理の時間は、通常 10 分～20 時間である。

【0040】

さらに、活性放射線により構造を形成し得る架橋性官能基を有するポリマーをバインダーとして用いる場合は、紫外線、電子線などの活性放射線を照射することで架橋構造を形成せしめてもよい。

【0041】

5) 電気二重層キャパシタ

本発明の電気二重層キャパシタは、上記本発明の電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

【0042】

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布；一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜；無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂；など公知のものを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。

【0043】

電解液は、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した非水電解液が好ましい。電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。

【0044】

これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；が挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。中でも、耐電圧が高いのでカーボネート類が好ましい。電解液の濃度は通常0.5モル/L以上、好ましくは0.8モル/L以上である。

【実施例】

【0045】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準である。

実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

【0046】

(1) ポリマーフィルムの100%伸び時の引張応力および切断時伸び

バインダー組成物からISO R498に記載の方法に基づきポリマーフィルムを作成する。該ポリマーフィルムからダンベル状4号形試験片を作成し、JIS K6251によりポリマーフィルムの100%伸び時の引張応力および切断時伸びを測定した。

(2) 電極密度

電極を5cm×5cmに切り出してその重量および厚さを測定し、集電体の重量および厚さをそれぞれ差し引いて算出される電極層の密度(g/cm^3)として求めた。

【0047】

(3) 電極のピール強度

電極を塗布方向が長辺となるようにして長さ100mm、幅25mmの長方形に切り出して試験片とし、電極層面を上にして固定する。試験片の電極層表面にセロハンテープを貼り付けた後、セロハンテープの一端を垂直方向に引張り速度50mm/分で引張って剥がしたときの応力を測定した。測定を3回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とした。ピール強度が大きいほど電極層の集電体への結着力が大きいことを示す。

【0048】

(4) 電気二重層キャパシタの静電容量および内部抵抗

電気二重層キャパシタについて、25℃において、10mAの定電流で2.7Vまで10分間充電を行い、その後0Vまで、1mAの一定電流で放電を行った。得られた充放電曲線より静電容量を求め、電極の重量から集電体の重量を引いて得られる電極層の重量で除して、電極層の単位重量あたりの静電容量を求めた。また、内部抵抗は、充放電曲線より社団法人電子情報技術産業協会が定める規格RC-2377の計算方法に従って算出した。

【0049】

実施例1

攪拌機を備えた反応器を窒素置換し、アクリロニトリル38部、1,3-ブタジエン59.5部、メタクリル酸2.5部、分子量調整剤としてモードデシルメルカプタン(TDM)0.4部、重合開始剤として1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド0.1部と硫酸第一鉄0.008部、さらに軟水120部および乳化剤(ワロラートu:東振化学社製品)6部を仕込み、5℃で40時間攪拌し重合した。重合転化率は95%であり、得られた重合体の組成比は仕込み比と一致した。次いで水酸化カリウムを添加してpHを7に調整し、その後スチームを導入して未反応の単量体を除去した。次いで

濃縮して固形分濃度を40%とし、アクリロニトリル・ブタジエン系エラストマーの水分散体としてバインダー組成物Aを得た。このバインダー組成物Aを用いて得られたポリマーフィルムの100%伸び時の引張応力および切断時伸びを表1に示す。

【0050】

次に、導電性付与材としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状：電気化学工業社製）50部、分散剤として5%カルボキシメチルセルロース水溶液（セロゲン7A：第一工業製薬社製）200部、および水50部をプラネタリーミキサーを用いて混合分散し、固形分濃度20%の導電性付与材分散液を得た。得られた分散液30部、電極活物質として平均粒径5 μ mで比表面積が2000m²/gの高純度活性炭粉末100部およびバインダー組成物A7.5部に適当量の水を加えてプラネタリーミキサーで混合してスラリーを得た。

得られたスラリーを厚さ20 μ mのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布し、60℃で20分、次いで120℃でさらに20分乾燥した後、ロールプレスを行い、厚さ120 μ mの電極を得た。得られた電極を150℃で6時間減圧下に加熱処理した。得られた電極の電極密度およびピール強度を表1に示す。

【0051】

上記で得られた電極を、直径12mmの円形に切り抜いた。この2枚の電極の電極層面を対向させ、直径16mm、厚さ35 μ mの円形レーヨン系多孔膜からなるセパレータを挟んだ。これをステンレス鋼製スペーサと共にステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）内に収納し、空気が残らないように電解液を含浸させた後に密閉して電気二重層キャパシタを製造した。なお、電解液としては、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1.8モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。また、加熱処理後の電極の保管およびキャパシタの組み立ては、露点温度-60℃のドライルームで行った。得られた電気二重層キャパシタの静電容量および内部抵抗を表1に示す。

【0052】

実施例2

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.2部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部、アクリル酸2-エチルヘキシル85部、スチレン12部、メタクリル酸3部を混合して単量体混合物を得た。この単量体混合物を5時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、80℃で反応を行った。添加終了後、さらに85℃で3時間攪拌して反応を終了した。反応液を25℃に冷却後、水酸化カリウムを添加してpHを7に調整し、その後スチームを導入して未反応の単量体を除去した。次いで濃縮して固形分濃度を40%とし、アクリレート系エラストマーの水分散体としてバインダー組成物Bを得た。このバインダー組成物Bを用いて得られたポリマーフィルムの100%伸び時の引張応力および切断時伸びを測定した。また、このバインダー組成物Bを用いて実施例1と同様にスラリー、電極および電気二重層キャパシタを製造し、各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0053】

実施例3

単量体混合物のアクリル酸2-エチルヘキシルの量を83部とし、N-メチロールアクリルアミド2部を用いた他は、実施例2と同様にしてバインダー組成物Cを得た。このバインダー組成物Cを用いて得られたポリマーフィルム、ならびにバインダー組成物Cを用いて実施例1と同様に製造したスラリー、電極および電気二重層キャパシタについて、各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

比較例1

TDMを用いない他は実施例1と同様にしてバインダー組成物Dを得た。このバインダ

一組成物Dを用いて得られたポリマーフィルム、ならびにバインダー組成物Dを用いて実施例1と同様に製造したスラリー、電極および電気二重層キャパシタについて、各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0055】

比較例2

単量体混合物のスチレンの量を9部とし、ジエチレングリコールジメタクリレート3部を用いた他は、実施例2と同様にしてバインダー組成物Eを得た。このバインダー組成物Eを用いて得られたポリマーフィルム、ならびにバインダー組成物Eを用いて実施例1と同様に製造したスラリー、電極および電気二重層キャパシタについて、各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0056】

比較例3

単量体混合物としてイオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部、スチレン47部、ブタジエン39部、メチルメタクリレート10部、イタコン酸4部の混合物を用い、単量体混合物の添加時間を15時間、添加終了後の反応時間を5時間とした他は、実施例2と同様にしてバインダー組成物Fを得た。このバインダー組成物Fを用いて得られたポリマーフィルム、ならびにバインダー組成物Fを用いて実施例1と同様に製造したスラリー、電極および電気二重層キャパシタについて、各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
100%伸び時引張応力(MPa)	1.5	0.8	0.8	3.0	2.5	2.1
切断時伸び (%)	>1000%	550	700	300	300	400
電極密度(g/cm ³)	0.632	0.634	0.641	0.583	0.600	0.596
ピール強度(N/cm)	0.059	0.078	0.098	0.049	0.039	0.039
静電容量(F/g)	60.1	60.7	58.8	54.6	56.2	55.6
内部抵抗(ΩF)	3.60	3.30	3.32	3.72	3.32	3.73

【0058】

表1に示すように、本発明のバインダーを用いて製造した電極は電極密度が大きく、かつ結着力が強いことが分かる。そして該電極を用いると、静電容量が大きくかつ内部抵抗が小さい電気二重層キャパシタが得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極密度が高く、かつ結着力が高い電極を与える電気二重層キャパシタ電極用バインダー、および静電容量が大きくかつ内部抵抗が小さい電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 100%伸び時の引張応力が2MPa以下であり、かつ切断時伸びが450%以上であるポリマーフィルムを与えるポリマーからなる電気二重層キャパシタ電極用バインダーを用いる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-365277
受付番号	50301770524
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年10月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月24日

特願 2 0 0 3 - 3 6 5 2 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社